

10 DEC 2004

PCT/JP03/07492

107517492

12.06.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 AUG 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 6 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 7 3 2 2 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 7 3 2 2 5]

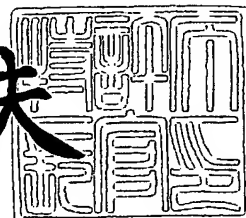
出 願 人 株式会社京都ロンフォード
Applicant(s): 坂 志 朗

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 6 6 6 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 L0169RP01

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市木の岡町 3 3 - 1 4

 【氏名】 坂 志朗

【特許出願人】

 【住所又は居所】 京都府京都市中京区烏丸通六角下る七観音町 6 2 6 番地

 【氏名又は名称】 株式会社京都ロンフォード

【特許出願人】

 【識別番号】 599006203

 【氏名又は名称】 坂 志朗

【代理人】

 【識別番号】 100079108

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 稲葉 良幸

【選任した代理人】

 【識別番号】 100080953

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 田中 克郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100093861

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大賀 眞司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011903

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法であって、前記油脂類にアルコール及び／又は水を共存させ、温度100℃～370℃、圧力5～100MPaの条件下で反応を行うことを特徴とする、脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

【請求項2】 脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類にアルコールと水とを共存させて、温度100～370℃、圧力5～100MPaの条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと脂肪酸とを脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含む、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

【請求項3】 脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類に水を共存させ、温度100～370℃、圧力5～100MPaの条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドを脂肪酸に変換する第1の工程と、前記第1の工程からの生成物にアルコールを添加し、温度100～370℃、圧力5～100MPaの条件でさらに反応を行ない、第1の工程からの生成物に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する第2の工程とを含む、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

【請求項4】 脂肪酸グリセリドを含まない前記油脂類にアルコールを共存させて、温度100～370℃、圧力5～100MPaの条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含む、請求項1記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

【請求項5】 前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド1モルに対して水が3～1000モルであり、アルコールが3～1000モルであり、そして前記油脂類に含まれる脂肪酸1モルに対してアルコールが1～330モルである、請求項1～4の何れかに記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

【請求項6】 前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド1モルに対して水が

30～400モルであり、アルコールが30～400モルであり、そして前記油脂類に含まれる脂肪酸1モルに対してアルコールが10～130モルである、請求項5記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

【請求項7】 前記アルコールとして、炭素数1～10のアルコールを用いる、請求項1～6の何れかに記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

【請求項8】 前記脂肪酸アルキルエステル組成物がディーゼル燃料油として使用される、請求項1～7の何れかに記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を処理して、ディーゼル燃料油（特にバイオディーゼル燃料油）として有効利用できる脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法、詳細には、現在よく使用されているアルカリ触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消耗問題、原料中の水による反応性の低下などを解決し、そして従来の超臨界メタノール法における大過剰のアルコールを使用する問題を解決するとともに、水や遊離脂肪酸を存在させた反応系にて脂肪酸アルキルエステル組成物を高収率に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

植物油、動物脂及びそれらの使用済み油脂の主成分であるモノグリセリド、ジグリセリド及びトリグリセリドをアルキルアルコールとエステル交換反応させることによって、脂肪酸アルキルエステルが得られることは以前から知られている（例えば、「有機化学ハンドブック」技報堂出版、1988、p.1407～p.1409）。またこの反応を利用して、油脂類からディーゼル燃料油として使える脂肪酸アルキルエステルの製造技術についてもこれまで様々な検討されてきた。

【0003】

脂肪酸グリセリドから脂肪酸エステルを工業的に製造する方法としては、脂肪

酸グリセリドを一旦加水分解し脂肪酸に変換してから、酸触媒または酵素触媒の存在下、無水条件下でさらに脂肪酸をアルコール類との脱水反応（エステル化反応）により脂肪酸アルキルエステルに変換するといった方法が古くから知られているが、反応速度が遅いということから工業的な製造方法としてほとんど使用されていない。現在、工業的によく使用されている方法は、無水条件下、脂肪酸トリグリセリドをアルカリ金属触媒の存在下に常圧で低級アルコールの沸点近傍又は常温にてエステル交換反応させる方法である。しかしながら、この反応では反応溶液中にアルカリ金属触媒を溶解した状態で使用されるものであるため、アルカリ金属触媒は生成物の溶液中に溶解することになり、その分離、回収が困難であるという問題がある。

【0004】

さらに、廃油などには水が含まれている場合が多く、前記アルカリ金属触媒法の使用にあたっては、原料中の水分除去が前処理として不可欠である。また、天然の油脂には遊離脂肪酸が含まれているのが一般的であり、原料の起源やその処理法によっても遊離脂肪酸の含有量が異なってくる。例えば廃食用油には3%以上、搾油工程からのパーム油には5%以上の脂肪酸が含まれている。遊離脂肪酸が多量に含まれた状態でアルカリ金属触媒を使うと、アルカリセッケンが副生し、アルカリ金属触媒が過剰に必要になり、あるいは副生したアルカリセッケンのために脂肪酸エステル層とグリセリン層との分離が困難になる等の問題が生じる。こうしたことから、脂肪酸グリセリドのエステル交換反応をアルカリ金属触媒の存在下で行なう場合は、遊離脂肪酸を除去するための前処理工程が必要となる。

【0005】

このような問題を回避するという観点から、例えば特開昭61-14044号公報には、前処理工程として酸触媒による遊離脂肪酸のエステルに変換する方法も開示されている。この方法では、脂肪酸グリセリドのエステル交換反応をアルカリ金属触媒の存在下で行なう前処理として、遊離脂肪酸をエステルに変換するものであるが、次の脂肪酸グリセリドのエステル交換反応を行なう前に酸触媒の除去が必要であり、また、酸触媒が残存していると中和されてしまうので、その

分だけアルカリ金属触媒の使用量が増大するという問題がある。

【0006】

なお、上記のような前処理工程を必要としない脂肪酸エステルの製造法として、固体酸触媒を用いる方法も提案されている（例えば、特開平6-313188号公報）。しかしながら、酸触媒は、油脂類のエステル交換反応に対する活性がアルカリ金属触媒に比べて低いという決定的な欠点があり、酸触媒を使用するエステル交換反応では触媒が大量に必要となるという問題がある。

【0007】

一方、最近触媒を使用せずに、アルコールの超臨界条件で油脂類のエステル交換反応を行なう、いわゆる超臨界メタノール法も提案されている（例えば、特開2000-109883号公報）。しかしながら超臨界メタノール法においては、エステル交換反応を効率的に進行させるには、アルコールを大過剰に存在させることが必要であるといった欠点がある。さらに、この方法では、反応系における水の存在の効果については認識していない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような事情に着目されてなされたものであって、その目的は現在よく使用されているアルカリ金属触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消耗問題、原料中の水によるエステル交換反応の低下の問題などを解決し、そして従来の超臨界メタノール法におけるアルコールを大過剰に存在させる問題を解決することにより、特に製油工場における精製工程から出されている遊離脂肪酸が主成分となるダーク油や遊離脂肪酸含有量及び／又は水含有量が高い廃食用油など、従来の技術では対応できない原料油からの脂肪酸アルキルエステルへの変換に対して有効である脂肪酸アルキルエステルの製造方法を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究した結果、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造するに際し、該油脂類にアル

コール及び／又は水を共存させて特定の条件下に反応を行うことにより、前記課題を解決し得ることの知見を得た。

【0010】

本発明は、前記知見に基づきなされたもので、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法であって、前記油脂類にアルコール及び／又は水を共存させ、温度100℃～370℃、圧力5～100MPaの条件下で反応を行うことを特徴とする、脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法を提供するものである。

【0011】

本明細書において、「油脂類」とは、上記のように脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含むものであって、一般にいう脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド、脂肪酸トリグリセリドを主として含むものの他、脂肪酸、及びこれらの混合物をいう。即ち、「油脂類」というときには、脂肪酸グリセリドを含まず脂肪酸のみを含むものをも広く包含するものとする。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法を、その好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

【0013】

本発明の製造方法は、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法であって、前記油脂類にアルコール及び／又は水を共存させ、温度100℃～370℃、圧力5～100MPaの条件下で反応を行うことを特徴とする。本発明は、かかる構成からなる方法によるため、アルカリ触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消耗問題、原料中の水によるエステル交換反応の低下の問題を生ずることがなく、更に従来の超臨界メタノール法におけるアルコールを大過剰に存在させる問題を解決するとともに、水や遊離脂肪酸を存在させた反応系でも脂肪酸アルキルエステル組成物を高収率に製造することを可能としたものである。また、本発明の製造方法によれば、特に製油工場における精製工程から出さ

れている遊離脂肪酸が主成分となるダーク油や遊離脂肪酸含有量及び／又は水含有量が高い廃食用油など、従来の技術では対応できない原料油からの脂肪酸アルキルエステルへの変換に対して有効である。

【0014】

本発明の製造方法においては、前記油脂類にアルコール及び／又は水を共存させ、温度100℃～370℃、圧力5～100MPaの条件下で反応を行うという条件に従う限り、行う反応の種類や反応工程のステップ数には特に制限を受けるものではないが、特に、下記の態様によるのが有用である。

【0015】

(第1の実施形態)

本発明においては、脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類にアルコールと水とを共存させて、温度100～370℃、圧力5～100MPa（好ましくは5～50MPa）の条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと脂肪酸とを脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むこと（第1の実施形態）が好ましい。かかる第1の実施形態によれば、水及びアルコール、特に水が酸触媒として働き、脂肪酸グリセリドはエステル交換反応によりアルコールと反応し、脂肪酸アルキルエステルとなる。また、脂肪酸グリセリドの一部は水により加水分解し脂肪酸となるが、水及びアルコール、特に水が酸触媒としてエステル化反応が進行し脂肪酸アルキルエステルとなるため、水のアルコールとの共存は有用である。

【0016】

第1の実施形態においては、その反応条件として、特に、温度200～300℃、圧力15～25MPaで反応を行なうことが、エネルギー消費量及び装置の腐食性の観点から好適である。即ち、脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類にアルコールと水とを共存させて、温度200～300℃、圧力15～25MPaの条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと脂肪酸とを脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むことが更に好ましい。この反応条件では、特に高収率で脂肪酸アルキルエステル組成物を得ることができ、しかも、従来の超臨界メタノール法で必要な高温、高圧条件によらずに、脂肪酸ア

ルキルエステルの製造が可能である。従って、エネルギー消費量も少ないだけでなく、安全性、装置の腐食性の問題もなく、また、高温、高圧流体による装置の腐食を回避するための、ハステロイ、インコネル等の高価な特殊合金の使用を回避し得る。

【0017】

この第1の実施形態においては、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと脂肪酸とを脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むものであるが、これは、脂肪酸グリセリドを少なくとも含む原料の油脂類とともに、アルコールと水とを共存させることにより、脂肪酸グリセリドでは加水分解反応及び／又はエステル交換反応が起こり、油脂類に含まれる脂肪酸及び／又は前記加水分解反応により生成した脂肪酸はエステル化反応により脂肪酸アルキルエステルに交換されるものと推察され、1ステップで反応を行うことを可能としたものである。これらの反応において、本発明に係る反応温度及び反応圧力の条件下でのアルコール及び水、特に水は酸触媒として働いている。

【0018】

(第2の実施形態)

本発明においては、脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類に水を共存させ、温度100～370℃、圧力5～100MPa（好ましくは5～50MPa）の条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドを脂肪酸に変換する第1の工程と、前記第1の工程からの生成物にアルコールを添加し、温度100～370℃、圧力5～100MPa（好ましくは5～50MPa）の条件でさらに反応を行ない、第1の工程からの生成物に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する第2の工程とを含むこと（第2の実施形態）も好ましい。かかる第2の実施形態によれば、特に、未反応の脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド、脂肪酸トリグリセリドは第1工程にて殆ど残存せず脂肪酸となり、第2の工程で効果的に脂肪酸アルキルエステルに変換されるため有用である。

【0019】

第2の実施形態においては、その反応条件として、特に、温度200～300

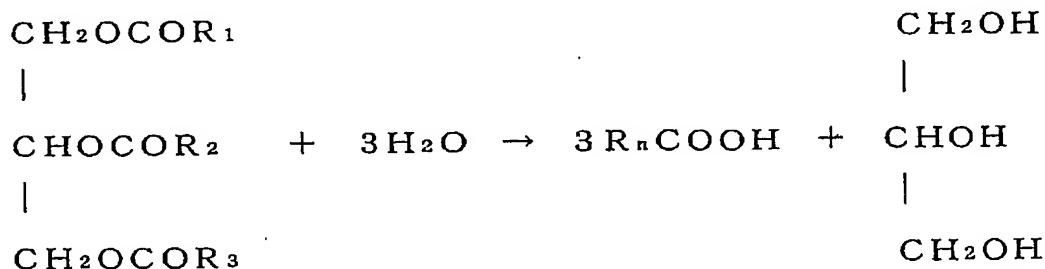
℃、圧力 15～25 MPa で反応を行なうことが、エネルギー消費量及び装置の腐食性の観点から好適である。即ち、脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類に水を共存させ、温度 200～300℃、圧力 15～25 MPa の条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドを脂肪酸に変換する第1の工程と、前記第1の工程からの生成物にアルコールを添加し、温度 200～300℃、圧力 15～25 MPa の条件でさらに反応を行ない、第1の工程からの生成物に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する第2の工程とを含むことが更に好ましい。この反応条件は、前記の第1の実施形態における好適な反応条件で行う場合と同様の理由から、即ち、特に高収率で脂肪酸アルキルエステル組成物を得ることができ、しかも、従来の超臨界メタノール法で必要な高温、高压条件の問題が生じないため、特に有用である。

【0020】

この第2の実施形態においては、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドを脂肪酸に変換する第1の工程と、第1の工程からの生成物に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する第2の工程とを含むもの、という2ステップで反応を行うものである。このうち、第1の工程は、下記反応式で示される加水分解反応により、脂肪酸グリセリドを脂肪酸に変換するものである。

【0021】

【化1】



(式中、nは1、2又は3を示し、Rは飽和又は不飽和の炭化水素基を示す。)

【0022】

前記反応式に示されるように、第1の工程では、原料として用いる油脂類中の脂肪酸グリセリドを水と反応させて、該グリセリドから遊離した脂肪酸 (R_nC

OOH) を生成させる。この遊離脂肪酸は、後述の第2の工程に供される。

尚、前記反応式は、脂肪酸トリグリセリドを例として示すもので、この他、原料としての油脂類中に脂肪酸ジグリセリド及び／又は脂肪酸モノグリセリドを含む場合には、これらも同様に加水分解反応する。

【0023】

また、第2の工程においては、前記第1の工程の加水分解反応で生成した遊離脂肪酸、又は原料の油脂類中に最初から脂肪酸が含まれている場合には該脂肪酸及び上記遊離脂肪酸をアルコールと反応させて、エステル化反応により脂肪酸アルキルエステルを生成させる。

【0024】

第2の工程は、このように脂肪酸とアルコールとの反応によってエステル化するものである。このエステル化反応の反応速度は、脂肪酸グリセリドとアルコールとの反応によって脂肪酸エステルに変換するエステル交換反応よりも大きいことが本発明者により明らかにされた(図1参照)。尚、図1は、300℃、30MPaでエステル化反応及びエステル交換反応それぞれを行ったときの反応時間と収率との関係の相違を示すグラフである。

【0025】

本発明の第2の実施形態においては、第1の工程を温度250～300℃、圧力15～25MPaにて15～25分で行い、第2の工程も温度250～300℃、圧力15～25MPaにて15～25分で行うことが特に好ましい。

【0026】

(第3の実施形態)

本発明においては、脂肪酸グリセリドを含まない前記油脂類にアルコールを共存させて、温度100～370℃、圧力5～100MPa(好ましくは5～50MPa)の条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むこと(第3の実施形態)も好ましい。かかる第3の実施形態によれば、特に、アルカリ金属触媒法では不可能な脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに容易に変換し得るため有用である。

【0027】

第3の実施形態においては、その反応条件として、特に、温度200～300℃、圧力15～25MPaで反応を行なうことが好適である。即ち、脂肪酸グリセリドを含まない前記油脂類にアルコールを共存させて、温度200～300℃、圧力15～25MPaの条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むことが更に好ましい。この反応条件は、前記の第1の実施形態における好適な反応条件で行う場合と同様の理由から、即ち、特に高収率で脂肪酸アルキルエステル組成物を得ることができ、しかも、従来の超臨界メタノール法で必要な高温、高圧条件の問題が生じないため、特に有用である。

【0028】

この第3の実施形態においては、脂肪酸グリセリドを含まない前記油脂類を用い、該油脂類に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むものであるが、これは、前述した第2の実施形態における第1の工程（加水分解反応）を経ずに、第2の工程（エステル化反応）のみを経ることにより、脂肪酸アルキルエステル組成物を得ることができ、工程の簡便な方法である。

【0029】

本発明の製造方法において、前記油脂類が脂肪酸グリセリドを含む場合には、加水分解反応を効果的に進めて脂肪酸に変換する点で、該脂肪酸グリセリド1モルに対して、水を3～1000モル、特に30～400モル使用することが好ましく、また、該脂肪酸グリセリドを直接エステル交換反応により効果的に脂肪酸アルキルエステルに交換、更には上記加水分解反応により生成した脂肪酸を効果的に脂肪酸アルキルエステルに変換する点で、該脂肪酸グリセリド1モルに対して、アルコールを3～1000モル、特に30～400モル使用することが好ましい。

【0030】

また、前記油脂類が脂肪酸を含む場合には、該脂肪酸をエステル化反応により効果的に脂肪酸アルキルエステルに変換する点で該脂肪酸1モルに対して、アルコールを1～330モル、特に10～130モル使用することが好ましい。

【0031】

本発明の製造方法においては、前記の反応温度及び反応圧力の範囲内で反応を行う限り、反応時間に特に制限されるものではなく、反応時間は、該反応温度及び反応圧力の条件に応じて適宜設定される。反応時間の一例を示すと、例えば、反応温度が250～300℃で、反応圧力が15～30MPaの場合には、反応時間は4～60分が好ましく、30～50分が更に好ましい。

【0032】

本発明の製造方法に使用する原料の油脂類としては、植物油、動物油及びそれらの使用済み廃油等が挙げられる。植物油としては、椰子油、パーム油、パーム核油、大豆油、菜種油等の天然の植物性油脂が挙げられる。また、動物油としては、牛脂、豚脂、魚油等の天然の動物性油脂が挙げられる。また、廃油としては、これらの植物油や動物油を特定の目的に使用した後の廃油が挙げられる。これらの油脂類は、単独または混合して使用できる。

【0033】

本発明の製造方法に使用するアルコールとしては、炭素数1～10のアルコールが有用である。特にディーゼル燃料油、とりわけバイオディーゼル燃料油として良質な低級アルキルエステルを生成させるという観点からして、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール等、炭素数が1～5程度の低級アルコールを使用することが好ましい。このうち、特にメチルアルコールは、低コストであること及び回収の容易なことからして好ましい。勿論、デシルアルコールのような炭素数が6以上の高級アルコールを用いることもできる。

【0034】

また、本発明の製造方法では、触媒の使用の有無に特に制限はないが、無触媒で行う場合の他、必要に応じて、酸性又はアルカリ性触媒、リパーゼ触媒等を用いることもできる。また、本発明の製造方法において用いる反応装置としては、高圧、高温に耐え得る装置であれば如何なる装置でも使用することができる。尚、加水分解反応を無触媒で行う場合において、アルコール及び／又は水は、本発明に係る条件下、酸触媒として働いている。

【0035】

本発明の製造方法によって得られる脂肪酸アルキルエステル組成物は、種々の用途に使用可能であるが、特にディーゼル燃料油、とりわけバイオディーゼル燃料油として有用である。

【0036】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

【0037】

〔実施例1〕 本発明の第2の実施形態に係る実施例（その1）

①第1工程（脂肪酸グリセリドの加水分解反応）

1 ml のなたね油（トリグリセリド含有量：97.5%、遊離脂肪酸含有量：2.5%）と4 ml の水（トリグリセリド／水＝1／217モル比）とを内容積5 ml のInconel-625製反応管に充填した。この反応管を所定温度に設定されたスズ浴に投入し、振動させながら所定圧力で所定時間まで反応させた。所定反応時間に到達したら、速やかに反応管をスズ浴から出し、水バスに投入し室温まで急冷却した。反応管の内容物はメスシリンダーに移し、30分静置すると、生成した脂肪酸（場合によっては未反応の脂肪酸グリセリドを含む）からなる上層とグリセロールを含む水からなる下層の2層に分かれた。これより、上層を取り出し、エバポレートすることにより、微量存在する水を完全に除去した。

②第2工程（メチルエステル化反応）

次いで、反応管に、第1工程で得られた脂肪酸（場合によっては未反応の脂肪酸グリセリドを含む）とメタノール約4 ml を加え（原料のトリグリセリドとメタノールとの比＝1／100モル比）全量5 ml とし、所定温度、所定圧力にて所定時間までメチルエステル化反応を行った。所定反応時間に到達した後、反応管を室温まで急冷却し、反応管の内容物から未反応のメタノール及び生成した水を除去した。得られた生成物については、新たなメタノールに溶解して高性能液体クロマトグラフ（HPLC）により示差屈折検知器を用いて組成分析を行なった。その組成分析結果からメチルエステル収率を求めた。

【0038】

各実施例（実施例1-1～1-13）における加水分解反応の条件を表1に示し、またメチルエステル化反応の条件を表2に示し、各実施例で得られた脂肪酸メチルエステルの収率を表2に併せて示す。

【0039】

【表1】

（第1工程／加水分解反応の条件）

実施例	菜種油 (ml)	水 (ml)	温度 (℃)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)
実施例1-1	1.0	4.0	255	20	20
実施例1-2	1.0	4.0	255	20	25
実施例1-3	1.0	4.0	255	20	30
実施例1-4	1.0	4.0	270	35	15
実施例1-5	1.0	4.0	270	35	20
実施例1-6	1.0	4.0	270	35	25
実施例1-7	1.0	4.0	270	35	30
実施例1-8	1.0	4.0	300	60	6
実施例1-9	1.0	4.0	300	60	8
実施例1-10	1.0	4.0	300	60	12
実施例1-11	1.0	4.0	350	90	1
実施例1-12	1.0	4.0	350	90	2
実施例1-13	1.0	4.0	350	90	3

【0040】

【表 2】

(第 2 工程／メチルエステル化反応の条件及びメチルエステルの収率)

実施例	メタノール (ml)	温度 (°C)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)	収率* (%)
実施例 1-1	4.0	255	19	20	78
実施例 1-2	4.0	255	19	25	93
実施例 1-3	4.0	255	19	30	98
実施例 1-4	4.0	270	25	15	89
実施例 1-5	4.0	270	25	20	98
実施例 1-6	4.0	270	25	25	98
実施例 1-7	4.0	270	25	30	98
実施例 1-8	4.0	300	30	6	81
実施例 1-9	4.0	300	30	8	90
実施例 1-10	4.0	300	30	12	96
実施例 1-11	4.0	350	43	2	60
実施例 1-12	4.0	350	43	3	82
実施例 1-13	4.0	350	43	4	97

*収率；100%変換された場合のメチルエステル化物の理論値に対する割合を示す（以下の実施例においても同じ）。

【0041】

〔実施例 2〕 本発明の第 2 の実施形態に係る実施例（その 2）

①第 1 工程（脂肪酸グリセリドの加水分解反応）

反応温度と反応時間を一定にし、なたね油（トリグリセリド含有量：97.5%、遊離脂肪酸含有量：2.5%）と水との体積比及び反応圧力を変え、実施例 1 と同様の操作手順によって脂肪酸グリセリドの加水分解反応を行った。

②第 2 工程（メチルエステル化反応）

次いで、所定の反応温度、反応圧力及び反応時間に設定した他は、実施例 1 と同様の操作手順によってメチルエステル化反応を行った。

そして、反応生成物の組成分析を実施例 1 と同様の手順で行い、その分析結果からメチルエステル収率を求めた。

【0042】

各実施例（実施例 2-1～2-6）における加水分解反応の条件を表 3 に示し、またメチルエステル化反応の条件を表 4 に示し、各実施例で得られた脂肪酸メ

チルエステルの収率を表 4 に併せて示す。

【0043】

【表 3】

(第 1 工程／加水分解反応の条件)

実施例	菜種油 (ml)	水 (ml)	温度 (°C)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)
実施例 2-1	0.62	4.38	255	18	30
実施例 2-2	1.0	4.0	255	20	30
実施例 2-3	4.0	1.0	255	35	30
実施例 2-4	0.62	4.38	270	30	20
実施例 2-5	1.0	4.0	270	35	20
実施例 2-6	4.0	1.0	270	60	20

【0044】

【表 4】

(第 2 工程／メチルエステル化反応の条件及びメチルエステルの収率)

実施例	メタノール (ml)	温度 (°C)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)	収率 (%)
実施例 2-1	4.38	255	19	30	95
実施例 2-2	4.0	255	19	30	94
実施例 2-3	1.0	255	19	30	63
実施例 2-4	4.38	270	25	20	98
実施例 2-5	4.0	270	25	20	96
実施例 2-6	1.0	270	25	20	61

【0045】

〔実施例 3〕 本発明の第 3 の実施形態に係る実施例

(脂肪酸のエステル化反応)

試薬として市販されているパルミンチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸及びリノレイン酸（いずれもナカライテスク製）を原料とし、表 5 に示す容量比、温度、圧力及び反応時間の条件にて、脂肪酸とメタノールとのエステル化反応を行った。脂肪酸とメタノールとのエステル化反応は、脂肪酸とメタノールとを 1:42 のモル比率で内容積 5 ml の Inconel-625 製反応管に充填し、実施

例 1 におけるメチルエステル化反応と同様な手順で反応を行なった。反応生成物は、実施例 1 と同様な方法で未反応のメタノール及び生成した水を除去した後、新たなメタノールに溶解して HPLC 分析を行なった。その HPLC 分析結果から、脂肪酸からの脂肪酸メチルエステルへの転換率 (=メチルエステル収率) を求めた。その結果を反応条件と併せて表 5 に示す。

【0046】

【表 5】

実施例	脂肪酸	脂肪酸(ml)/ メタノール (ml)	温度 (°C)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)	収率 (%)
実施例 3-1	C _{16:0}	0.91:4.09	270	17	20	90
実施例 3-2	C _{16:0}	0.91:4.09	300	24	7	88
実施例 3-3	C _{16:0}	0.91:4.09	350	43	4	75
比較例 3-1	C _{16:0}	0.91:4.09	400	75	2	92
実施例 3-4	C _{18:0}	0.91:4.09	270	17	20	98
実施例 3-5	C _{18:0}	0.91:4.09	300	24	7	98
実施例 3-6	C _{18:0}	0.91:4.09	350	43	4	100
比較例 3-2	C _{18:0}	0.91:4.09	400	75	2	100
実施例 3-7	C _{18:1}	0.91:4.09	270	17	20	98
実施例 3-8	C _{18:1}	0.91:4.09	300	24	7	98
実施例 3-9	C _{18:1}	0.91:4.09	350	43	4	98
比較例 3-3	C _{18:1}	0.91:4.09	400	75	2	94
実施例 3-10	C _{18:2}	0.91:4.09	270	17	20	98
実施例 3-11	C _{18:2}	0.91:4.09	300	24	7	98
実施例 3-12	C _{18:2}	0.91:4.09	350	43	4	87
比較例 3-4	C _{18:2}	0.91:4.09	400	75	2	80
実施例 3-13	C _{18:3}	0.91:4.09	270	17	20	99
実施例 3-14	C _{18:3}	0.91:4.09	300	24	7	96
実施例 3-15	C _{18:3}	0.91:4.09	350	43	4	93
比較例 3-5	C _{18:3}	0.91:4.09	400	75	2	61

C_{16:0}: パルミンチン酸、C_{18:0}: ステアリン酸、C_{18:1}: オレイン酸、

C_{18:2}: リノール酸、C_{18:3}: リノレイン酸

【0047】

〔実施例 4〕 本発明の第 1 の実施形態に係る実施例

(トリグリセリドの加水分解と脂肪酸のエステル化; 1ステップ反応)

遊離脂肪酸とトリグリセリドを含む油脂と水とメタノールとの反応

1. 6 ml のなたね油（トリグリセリド含有量：97.5%、遊離脂肪酸含有量：2.5%）と所定量の水と所定量のメタノールとを内容積 5 ml のInconel-625製反応管に充填した。この反応管を所定温度に設定されたスズ浴に投入し、振動させながら所定圧力で4分間反応させた。反応後、速やかに反応管をスズ浴から出し、水バスに投入し室温まで急冷却した。反応管の内容物から未反応のメタノール及び水並びに生成した水を除去した。得られた生成物については、実施例1と同様にして組成分析を行い、その組成分析結果からメチルエステル収率を求めた。

【0048】

各実施例（実施例4-1～4-8）における反応条件を表6に示し、各実施例で得られた脂肪酸メチルエステルの収率を表6に併せて示す。

【0049】

【表6】

実施例	油脂 (ml)	水 (ml)	メタノール (ml)	温度 (℃)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)	収率 (%)
実施例 4-1	1.6	0.05	3.35	350	43	4	98
実施例 4-2	1.6	0.1	3.3	350	43	4	97
実施例 4-3	1.6	0.2	3.2	350	45	4	98
実施例 4-4	1.6	0.3	3.1	350	46	4	98
実施例 4-5	1.6	0.4	3.0	350	46	4	97
実施例 4-6	1.6	0.5	2.9	350	48	4	95
実施例 4-7	1.6	0.8	2.6	350	50	4	95
実施例 4-8	1.6	1.6	1.8	350	50	4	94
実施例 4-9	1.6	0.05	3.35	300	26	10	91
実施例 4-10	1.6	0.1	3.3	300	27	10	91
実施例 4-11	1.6	0.5	2.9	300	27	10	92
実施例 4-12	1.6	0.8	2.6	300	28	10	92
実施例 4-13	1.6	1.6	1.8	300	28	10	92
実施例 4-14	1.6	0.8	2.6	270	18	40	94
実施例 4-15	1.6	1.6	1.8	270	19	40	94

【0050】

実施例1～4の各実施例で得られた脂肪酸メチルエステル組成物は、バイオディーゼル燃料油として有用であることが確認できた。

【0051】

【発明の効果】

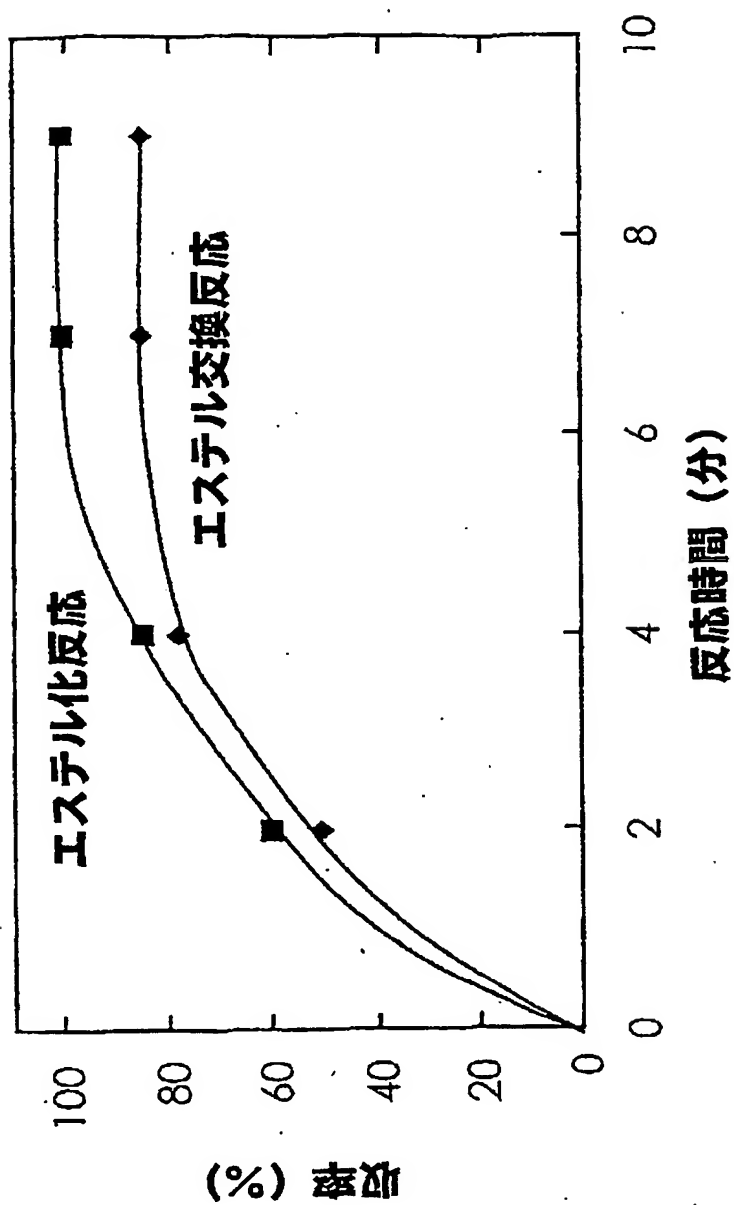
本発明によれば、アルカリ金属触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消耗問題、原料中の水によるエステル交換反応の低下の問題などを解決し、そして従来の超臨界メタノール法におけるアルコールを大過剰に存在させる問題を解決し、且つ反応系に水や遊離脂肪酸が含まれていても反応の進行に影響されずに、脂肪酸アルキルエステル組成物を製造することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

図 1 は、300℃、30MPaでの超臨界メタノール中における脂肪酸のエステル化反応及び脂肪酸グリセリドのエステル交換反応での反応時間とメチルエステル組成物の収率との関係の相違を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



300°C, 30MPaの超臨界メタノール中の
脂肪酸のエステル化反応と脂肪酸グリセリドのエステル交換反応の比較

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、現在よく使用されているアルカリ触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消費問題などを解決し、そして従来の超臨界メタノール法におけるアルコールを大過剰に存在させる問題を解決し、水や遊離脂肪酸を存在させた反応系で脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法であって、前記油脂類にアルコールおよび／又は水を共存させ、温度100℃～370℃、圧力5～100MPaの条件下で反応を行うことを特徴とする脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法を提供することにより、前記課題を解決したものである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-173225
受付番号	50200862580
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成14年 6月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月13日

次頁無

特願 2002-173225

出願人履歴情報

識別番号

[599006203]

1. 変更年月日

1999年 1月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市木の岡町33-14

氏 名

坂 志朗

特願 2002-173225

出願人履歴情報

識別番号

[597129300]

1. 変更年月日
[変更理由]

2002年 4月12日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

京都府京都市中京区烏丸通六角下る七観音町626番地
株式会社京都ロンフォード